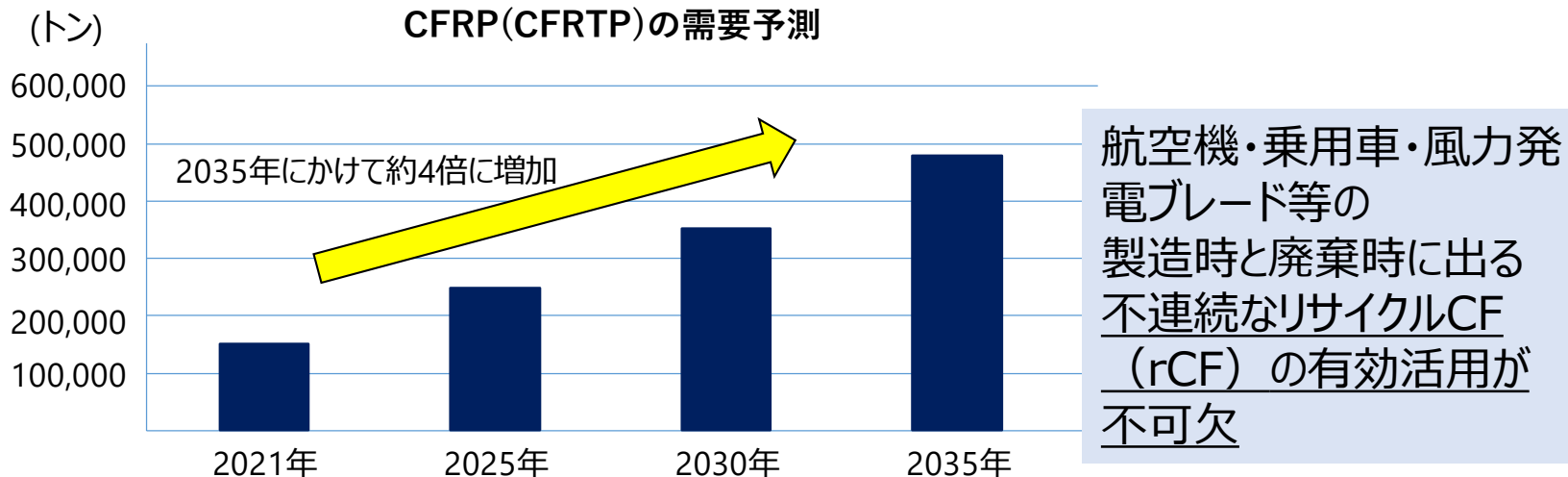


令和5年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トリアルユース） 事業報告書

株式会社ミライ化成
化成品部 化成品二課
主任研究員 円子 春菜

共同研究先：福井大学

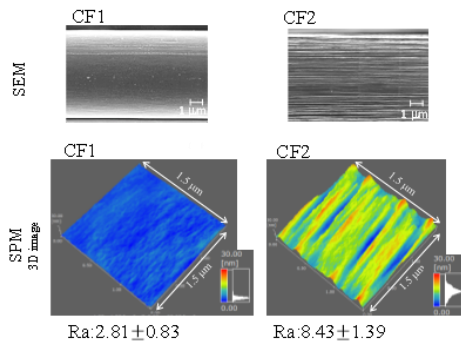


出展：富士経済グループ 炭素繊維複合材料(CFRP/CFRTP)関連技術・用途市場の展望 2022

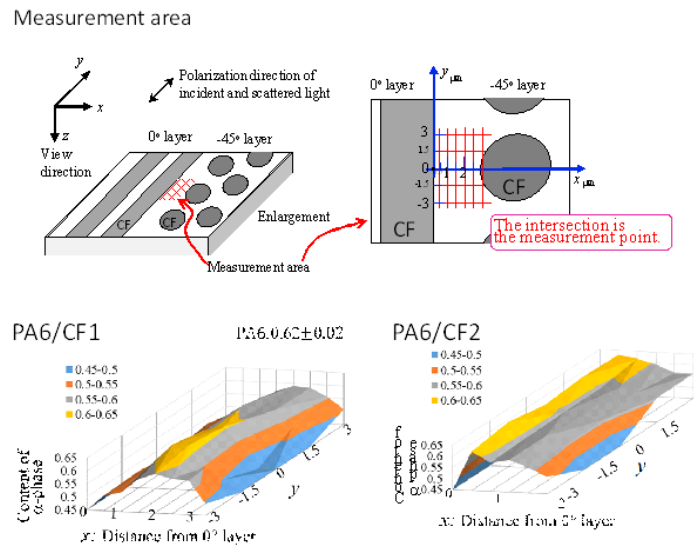
背景と市場	<ul style="list-style-type: none"> CFRP市場拡大に伴う廃棄CFRPの再資源化ニーズの高まり及び、世界的なサーキュラリティの潮流 CFRPの母材樹脂は熱硬化性樹脂から熱可塑性樹脂へ転換
過去の検討	<ul style="list-style-type: none"> rCFに関連した先行研究はrCFの取り出し技術および中間素材化の確立に始終 処理によって炭素繊維の炭素繊維表面の表面粗さや結晶構造、表面官能基等、様々な繊維特性の変化が生じることが報告されている
課題	<ul style="list-style-type: none"> 炭素繊維はメーカーや品番によって特性が異なるため、処理によって各々の繊維そのものやrCF複合材料の特性がどう変化するか、体系的に示された例が少ない リサイクル処理によって、熱可塑性樹脂と複合化した際に樹脂の結晶構造やコンポジットの力学特性に影響を及ぼすことが推測されるが、明確にされていない

福井大学（共同研究先）での先行研究内容

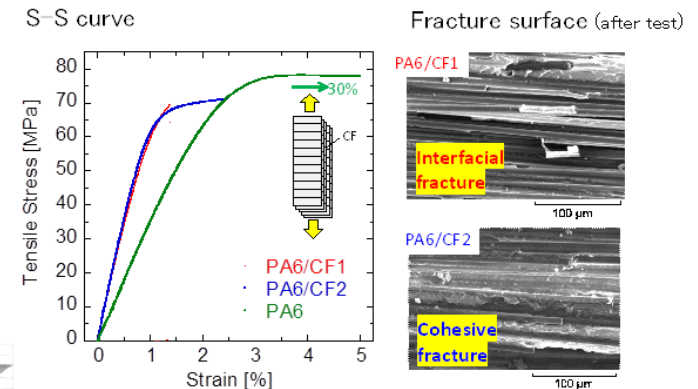
● 表面形態観察結果 表面粗さ



● 顕微ラマン分光分析結果



● PA6複合材料力学的特性評価結果

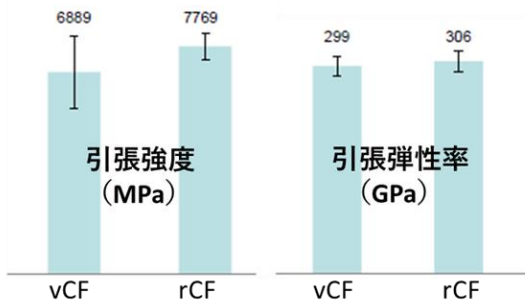


炭素繊維の表面状態の違い（粗さ）が熱可塑性樹脂と複合化した際に樹脂の結晶構造やコンポジットの力学特性に影響を及ぼすことがわかっている

ミライ化成の過去の検討結果

rCF糸評価結果

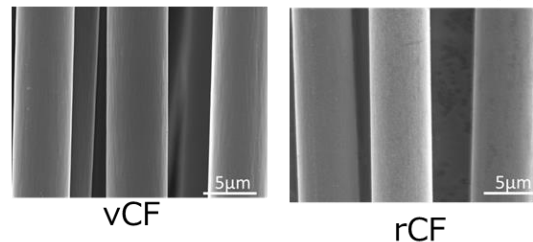
●単繊維引張試験結果



薬品で樹脂を溶解させる

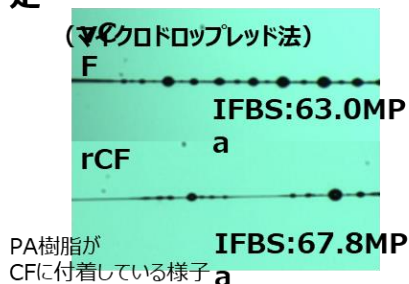


●形態観察結果 (SEM)

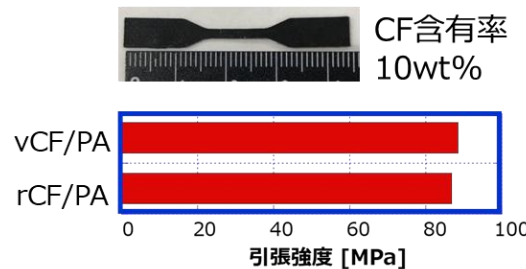


rCF/PA複合材評価結果

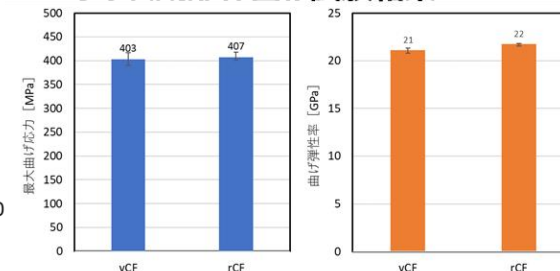
●PA樹脂/繊維界面せん断強度測定



●PA/CF混練成形体引張試験結果



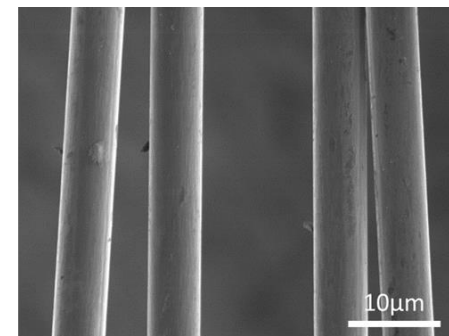
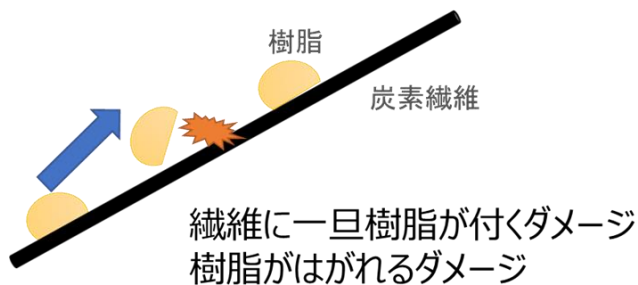
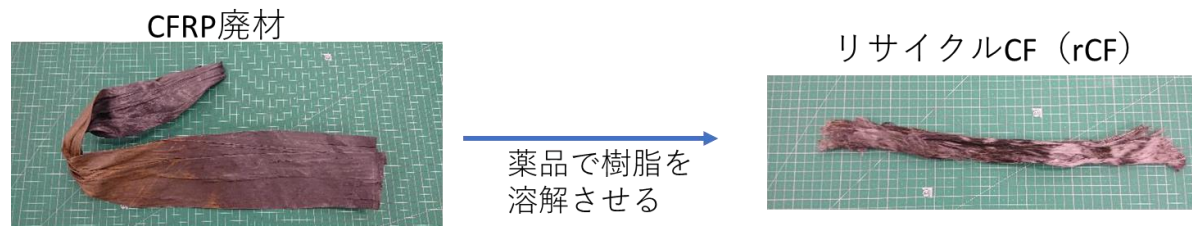
●PA/CFニードルパンチ不織布のプレス成形体曲げ試験結果



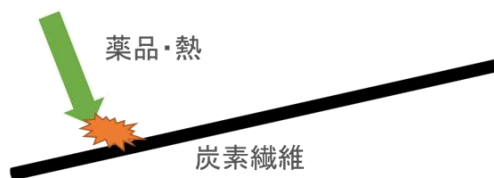
様々な方法でリサイクルCF (rCF) とバージンCF (vCF) の違いを比較してきたが、有意差はなかった

3. 本研究の目的

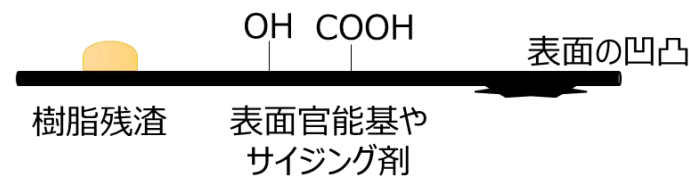
ポリアミド6樹脂（PA6/CF）コンポジットをモデルとし、放射光施設を利用することで従来の分析手法では解析が困難であった炭素繊維/樹脂の界面近傍の結晶構造を、約0.5 μm 間隔レベルの分解能で明らかにすることを目的とする



rCF



処理そのもののダメージ



繊維の表面特性は
かなり変化するはずである

4. rCFとvCF バルクでのXRD測定

サンプル4種 炭素繊維/ポリアミド樹脂複合材料



板と切り出し (概要)



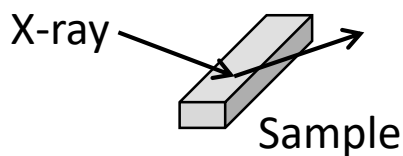
①PA6/rCF
0度切り出し

②PA6/rCF
90度切り出し

③PA6/vCF
0度切り出し

④PA6/vCF
90度切り出し

評価概要



曲げ試験片を使用 5つの試験片の中から
任意の試験片1つと

最大強度 (大)、最低強度 (小) の試験片を選択

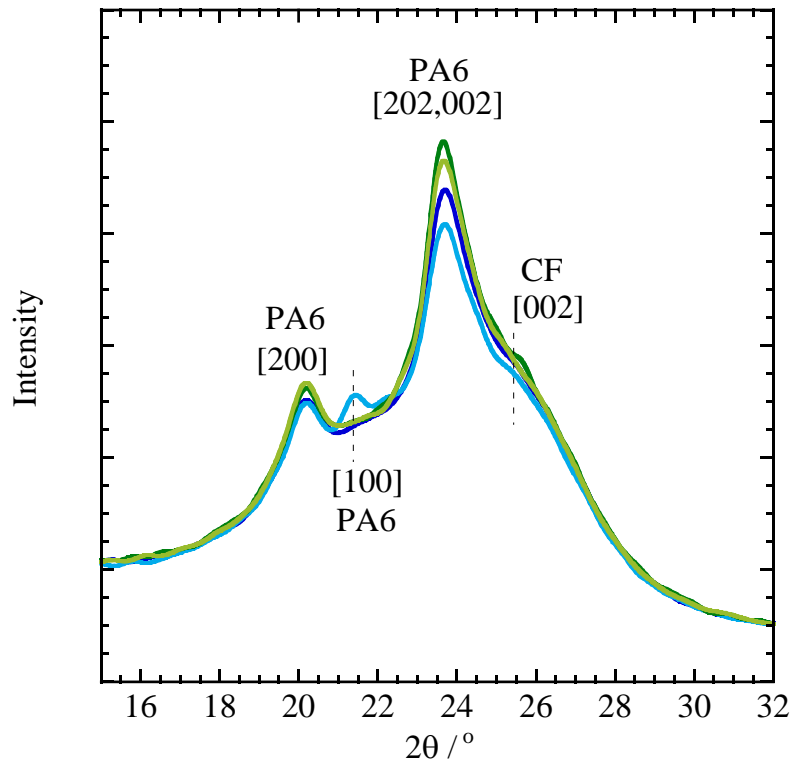
* 曲げ試験はJIS規格に則り1水準につき n=5で測定し、

XRD測定は測定時間 (1サンプル1時間強) の都合上代表的なサンプル (最大強度・最小強度) と平均的なサンプルのみ測定を行った

XRDパターン

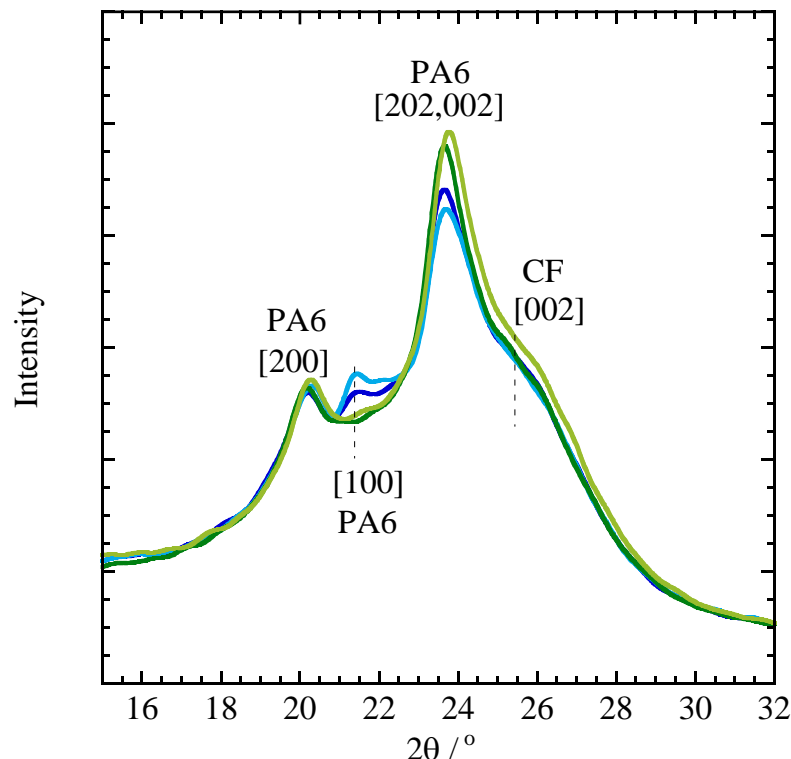
任意の試験片を選択

- PA6/rCF 0° No3 — PA6/vCF 0° No4
- PA6/rCF 90° No5 — PA6/vCF 90° No5



最小強度のサンプルを選択

- PA6/rCF 0° No1 — PA6/vCF 0° No5
- PA6/rCF 90° No4 — PA6/vCF 90° No2

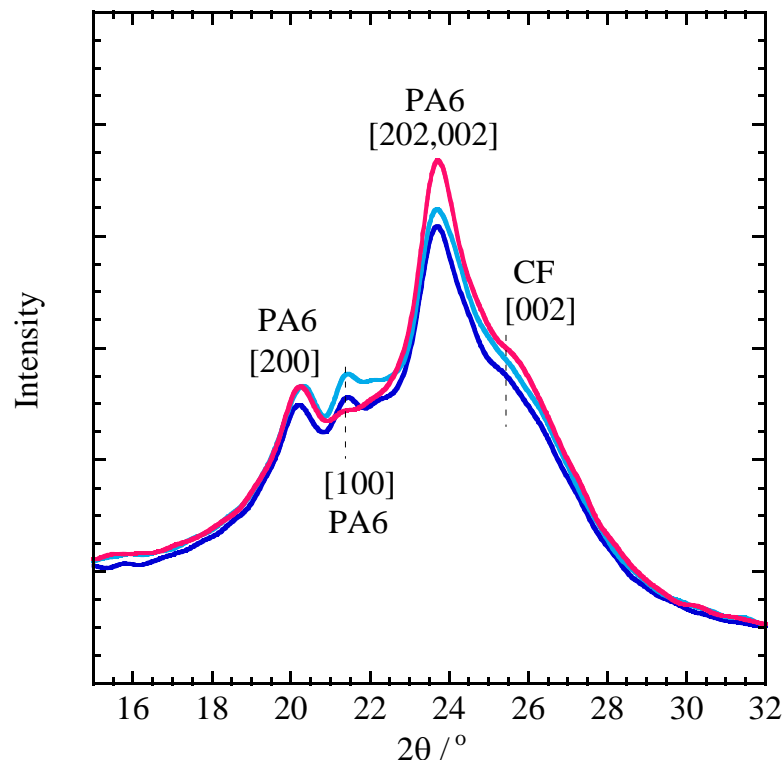


- PA6/rCFのみ γ 結晶由来の[100]面のシグナルが現れた
- PA6/vCFに比べて α 結晶[202,002]のシグナルが弱い
- 再現性を確認するために強度が低いサンプルを評価⇒
- 強度の低いPA6/rCFでは γ 結晶由来の[100]面のシグナルが現れた（再現有）
- PA6/vCFに比べて α 結晶のシグナルが弱い（再現有）
- * PA6/vCFは最小サンプルもランダムサンプルもシグナルがほぼトレース

XRDパターン

②PA6/rCF90° の任意の試験片 (No.5)
最小(No.4)/最大(No.3)強度のサンプル
を選択

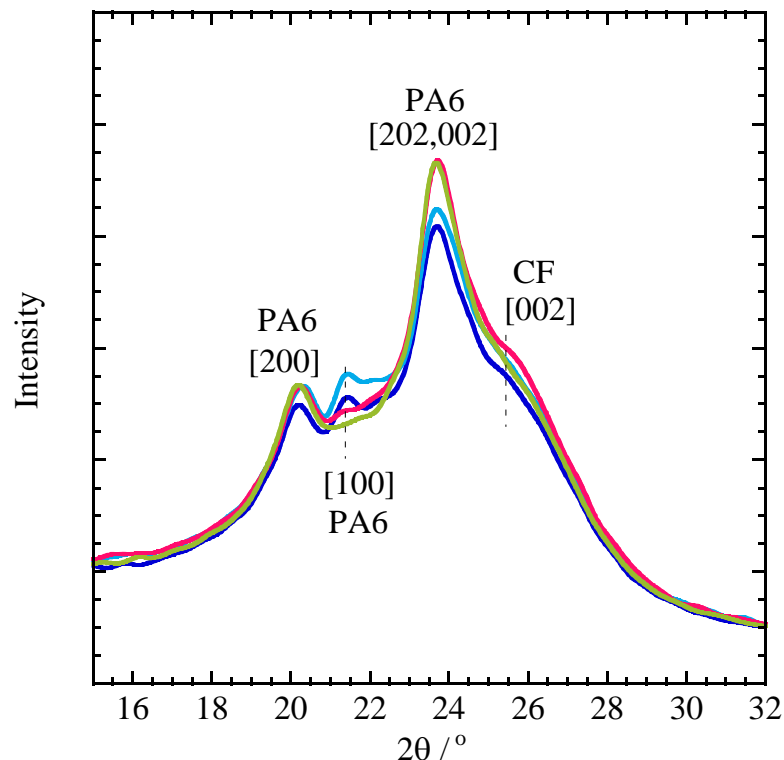
— PA6/rCF 90° No5 — PA6/rCF 0° No3 (Max)
— PA6/rCF 90° No4 (Min)



γ 結晶は α 結晶に比べて強度が低いので
強度の高いPA6/rCFでは
 γ 結晶[100]のシグナルが弱く、 α 結晶[202,002]の
ピークが強くなった

④PA6/rCF90° の任意の試験片 (No.5) と
最小 (NO.4) /最大強度 (No.5)
のサンプルを選択

— PA6/rCF 90° No5 — PA6/rCF 0° No3 (Max)
— PA6/rCF 90° No4 (Min) — PA6/vCF 90° No5

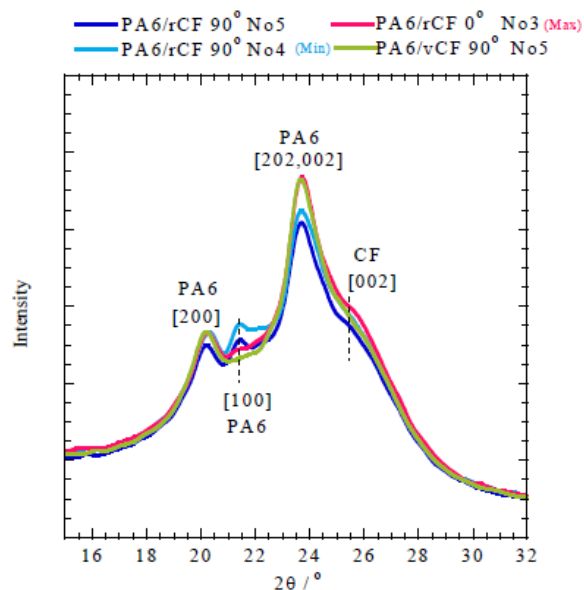


強度の高いPA6/rCFとPA6/vCFを比較すると
ほぼ同等

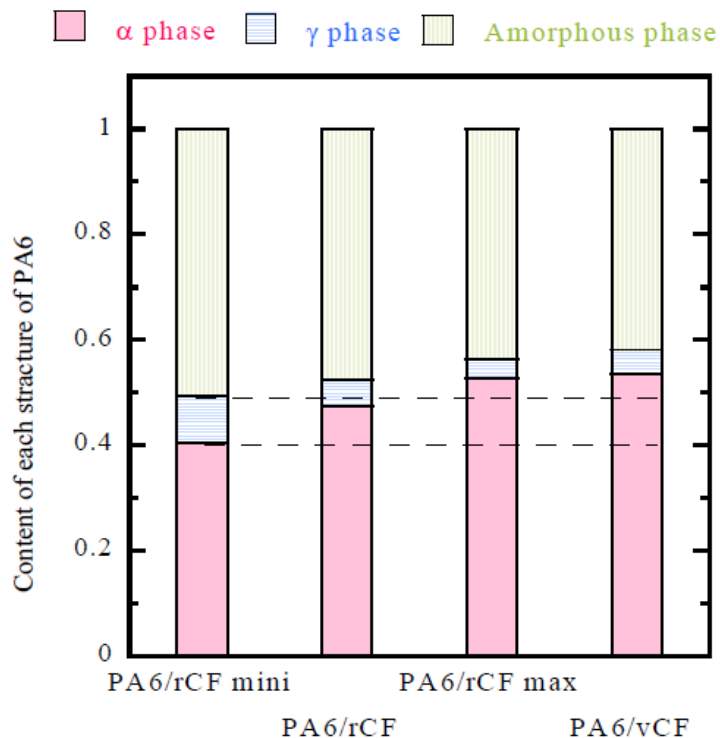
XRDパターンのピーク分離

PA6/vCFで得られた最小、最大とその間のシグナル
 PA6/vCFのランダムに取得されたシグナルの結晶割合を定量化

PA6/rCF90° のランダムと
 最小/最大強度のサンプルをチョイス
 とPA6/vCF90° No.5サンプル (P3の右図)



定量化



- 強度の高いPA6/rCFとPA6/vCFは結晶相の割合がほぼ同じ
- PA6/rCFの強度が低いサンプルのα晶は強度の高いPA6/rCFやPA6/vCFに比べて10%低い
 (ランダムに計測したPA6/rCFのα晶は5%程低い)

予想 PA6/rCFは曲げ物性のバラツキが大きく、平均値ではPA6/vCFと比べて小さくPA6/vCFの物性のバラツキは小さい

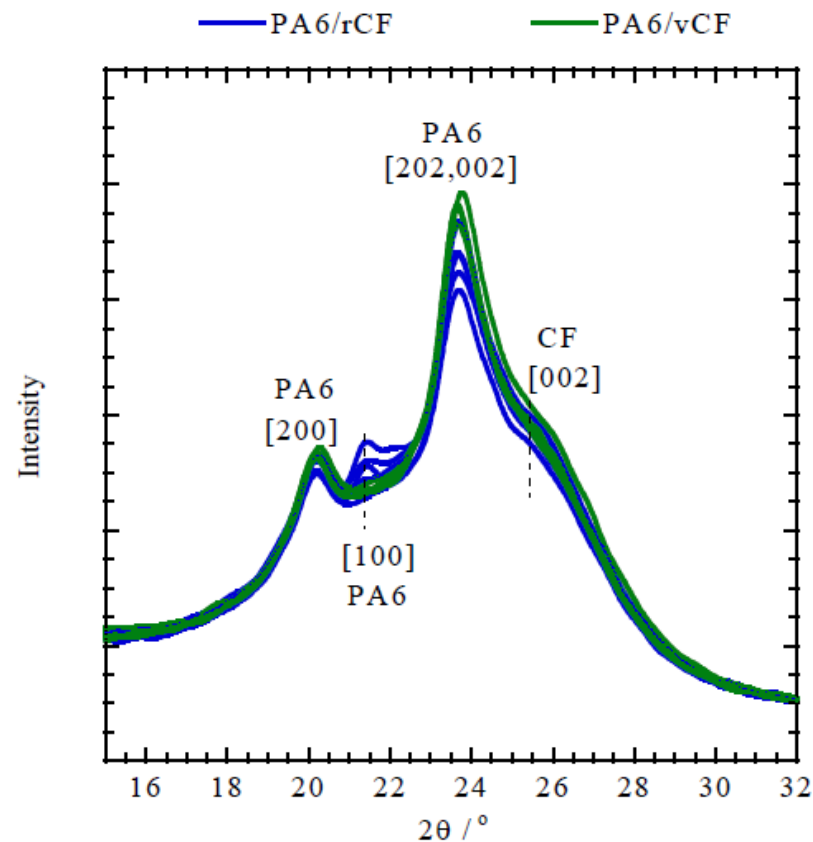
各サンプルの強度とバラツキ

単位：MPa

	PA6/rCF		PA6/vCF	
	0	90	0	90
No1	417.3	380.3	408.2	416.5
No2	408.7	387.2	398.3	403.6
No3	435.2	394.9	406.3	406.7
No4	410.5	378.0	416.0	410.4
No5	434.9	379.4	397.5	403.6
ave	421.3	384.0	405.3	408.2
std	13.0	7.1	7.7	5.4
ave	402.6		406.7	
std	22.0		6.4	

強度の平均値は同等であるが
PA6/rCFのバラツキは大きい

今回計測した全てのサンプルを描いた



XRDにおけるプロファイルの
バラツキもPA6/rCFに多い

PA6/rCFはPA6/vCFと比べて α 結晶の割合が最大10%程度低く
バラツキが多く、強度の低いPA6/rCFでは γ 結晶の割合が多い

⇒物性が低いことは α 結晶の割合の低下と γ 結晶の形成を示唆する

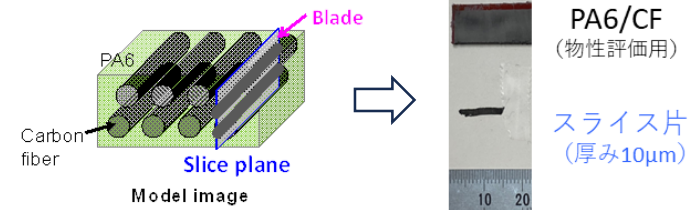
⇒表面粗さが異なるvCFとの先行研究の傾向と一致する



rCFとvCFは機械的特性の平均値は同じであるが
PA6結晶の状態に違いがあることがわかった

<サンプル>

CFRTP 樹脂はナイロン (PA) 6
マイクロームでCFRTPをスライス

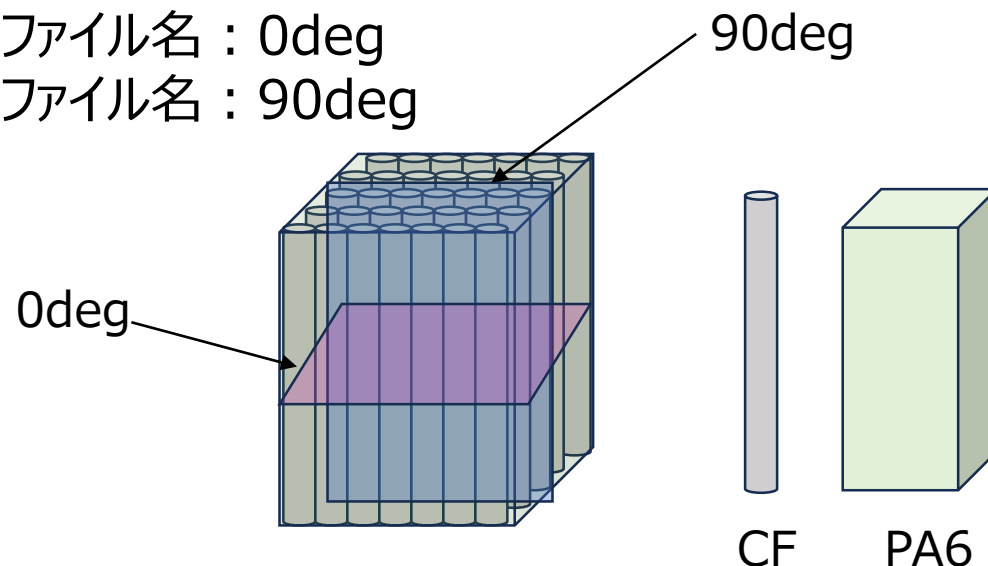


- ①CFの表面がroughなCFRP データファイル名 : rough
- ②CFの表面がsmoothなCFRP データファイル名 : smooth
- ③新品CFRP : ファイル名 : vcf2
- ④再生CFRP : ファイル名 : rcf1

CFとほぼ平行に切った切片 データファイル名 : 0deg

CFとほぼ垂直に切った切片 データファイル名 : 90deg

rcfではCFの方向はランダム



<測定条件>

- ビームライン：BL40XU@SPring-8
- X線エネルギー 12.4keV (波長0.10nm)
- 試料位置でのX線ビームはピンホールを用いて幅10ミクロン、垂直5ミクロンの大きさにした。
- 散乱角 (q値) はCeO₂の回折を用いて規格化した
- 試料から検出器までの距離：135mm
- 検出器：PILATUS 300K (画素数 487(H)x619(V))
- 露光時間：1秒
- X線回折パターンには水平に黒い部分が2箇所あるが、これは検出器のX線センサーの無い部分である。

試料はフレームにテープで固定した。

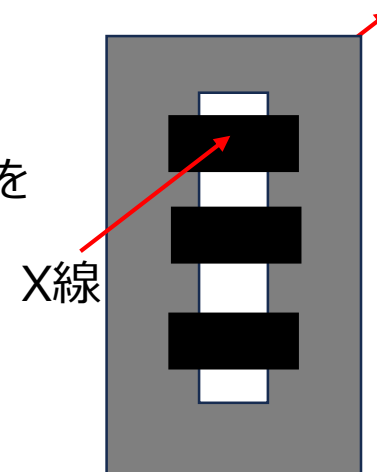
5ミクロンごとに水平・垂直方向に試料を動かして、X線回折パターンを各点で記録した。測定箇所数は、9x9または25x25とした。

1点の測定にかかる時間は約1秒であった

* 1試料につき3切片ずつ9x9または25x25か所測定した。

1切片の測定にかかる時間は40分程度であり、

1水準、3切片の試料セット～測定には150分程度を要した。

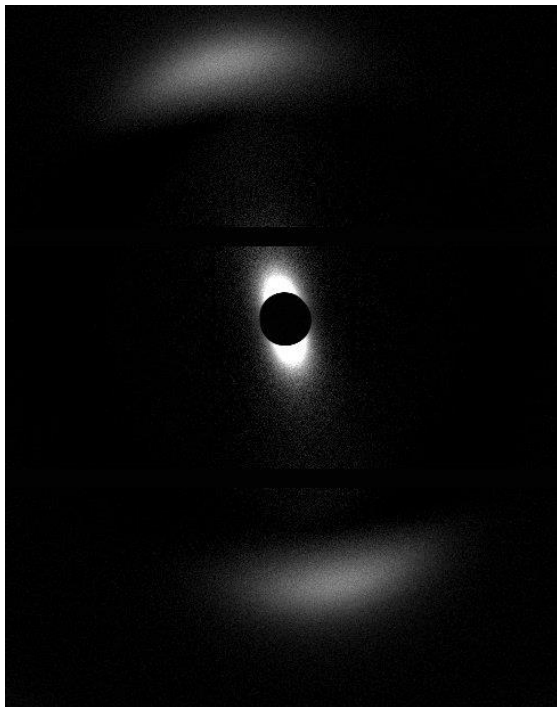


<データ処理>

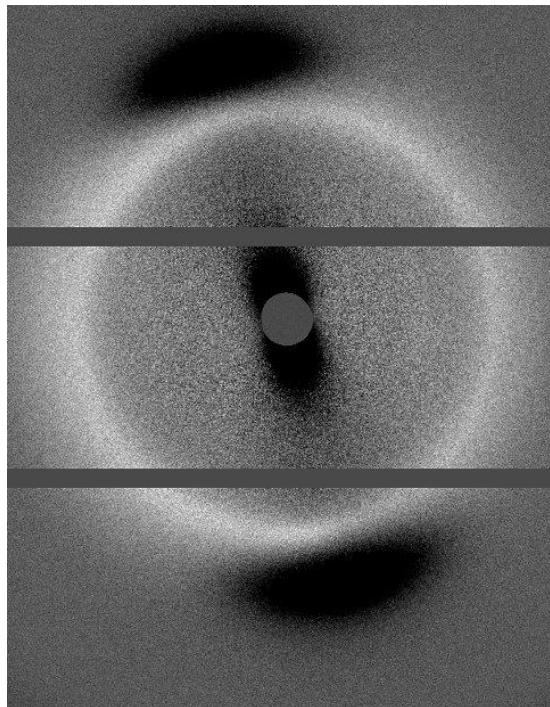
- バックグラウンドの散乱を除去して回折ピークを見やすくするために、各データセットにおいて、回折ピークが弱いと思われるフレームの回折パターンを全フレームの回折パターンから差し引いた。
- 全くピークの無いフレームは存在しないため、ピークの強度を差し引いてしまうことが多く、特にCFの(002)ピークを差し引いてこの領域で強度が負になっている場合があるので注意が必要である。
- バックグラウンドを差し引いた後に、円周平均を行って散乱の角度方向の強度分布を求めた。散乱角は散乱ベクトル $q=4n\sin(\theta)/\lambda$ （単位は nm^{-1} ）を使って表した。ここで θ は散乱角の1/2、 λ は波長（0.10nm）である。
- 全円周を平均したので、配向した回折パターンの場合にはバックグラウンドに対してピーク強度が低く見える傾向があることに注意が必要である。

rough_0deg_12

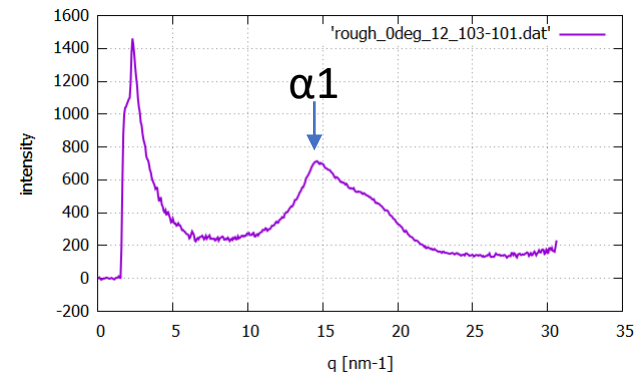
87フレーム



103フレーム



103フレーム

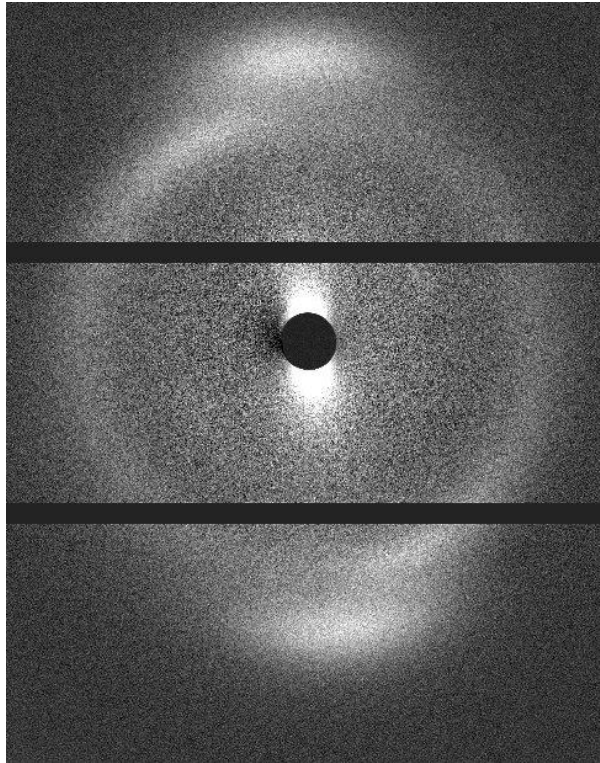


CFに平行に切った試料をCFが水平になるように置いたので、CFの(002)ピーク ($q=18\text{nm}^{-1}$ 付近) は上下方向に現れている (明るい部分が強度が強い)。小角部分の散乱はCF中のポイドによると思われる、繊維軸に沿って伸びたポイドが多いため繊維軸と直角方向に散乱が出ている。

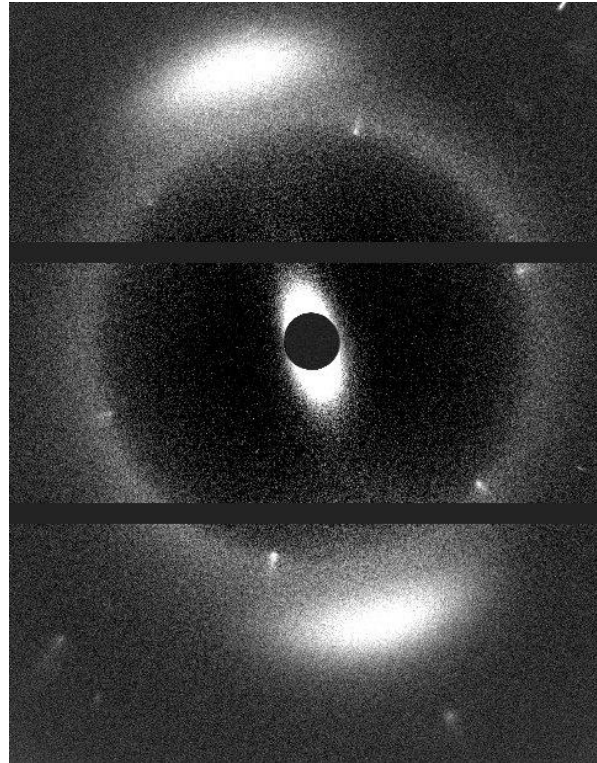
103フレームはCFの間にビームがあたっていると思われる、CFの(002)は弱く、 $q=14.2\text{nm}^{-1}$ 付近にナイロン6の $\alpha 1$ ピーク ((200)反射) が現れている。配向は顕著ではない。円周平均した強度のプロットではバックグラウンドを少なめに差し引いている。 $\alpha 1$ の外側のピークは $\alpha 2$ かCFの(002)か区別がつかない。

rough_0deg_22

242フレーム



177フレーム

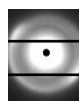
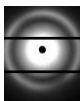
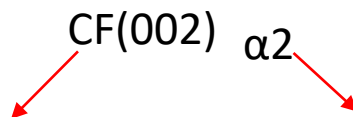


242フレームでは $\alpha 1$ ピークが配向しており、水平に近く、(200)面は繊維表面に平行になっているようだ。177フレームでは対称に6方向に回折スポットが見えたが、結晶化しているのか？

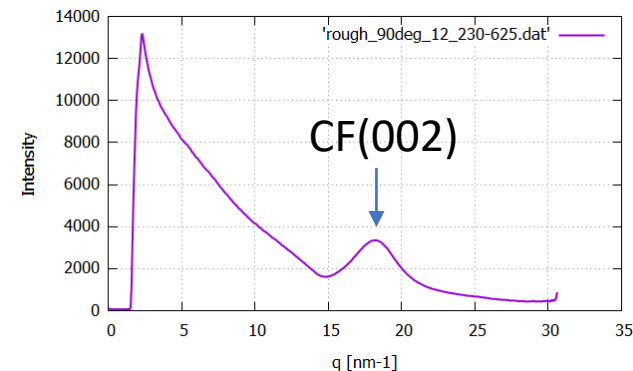
rough_90deg_12

230フレーム

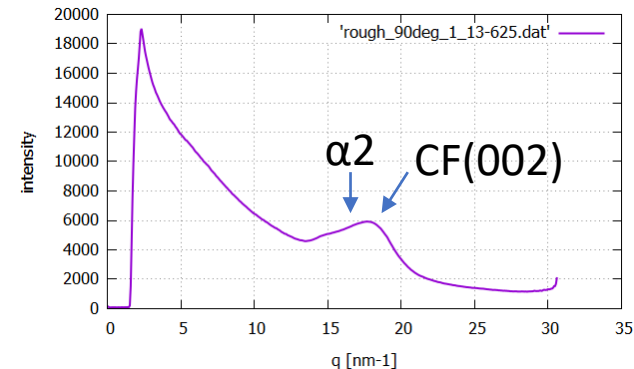
13フレーム



230フレーム



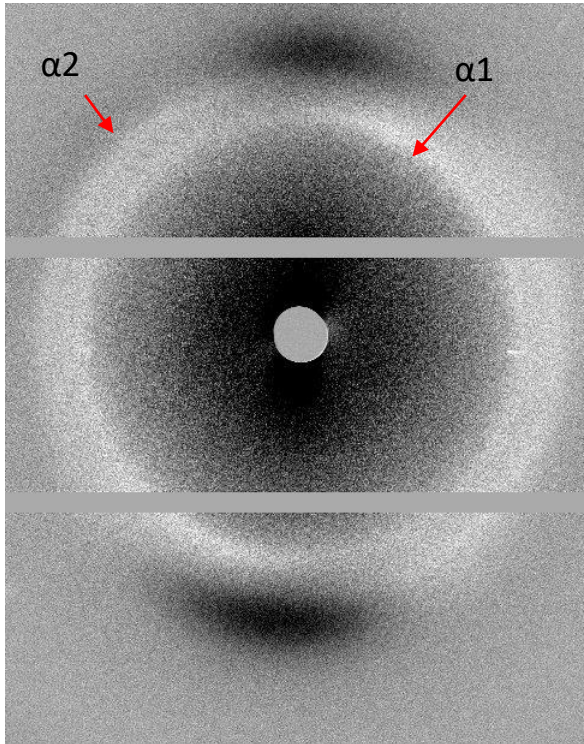
13フレーム



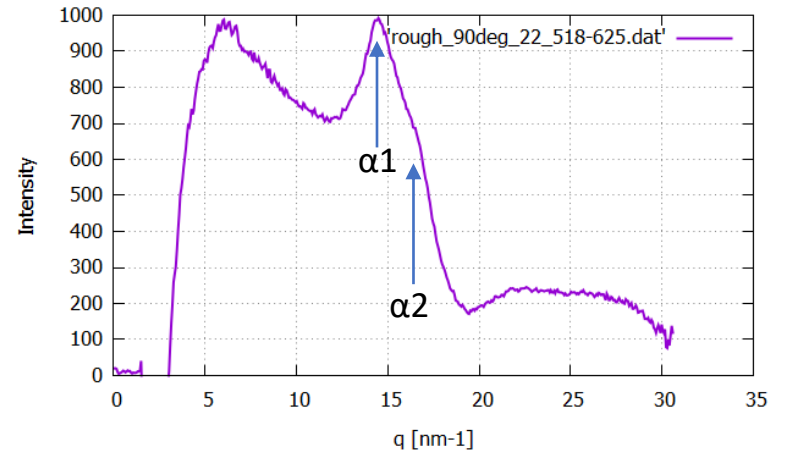
CFに対して垂直に切った切片では、CFの(002)ピークは230フレームのように配向していないことが多い。13フレームの場所ではCFの内側にピークがあり、 $\alpha 2$ ピーク ($q=17\text{nm}^{-1}$ 付近) が確認できる。 $\alpha 2$ はCFの(002)ピークとは垂直方向に現れることが多く、(002+202)結晶面はCF表面と垂直と思われる。

rough_90deg_22

518フレーム



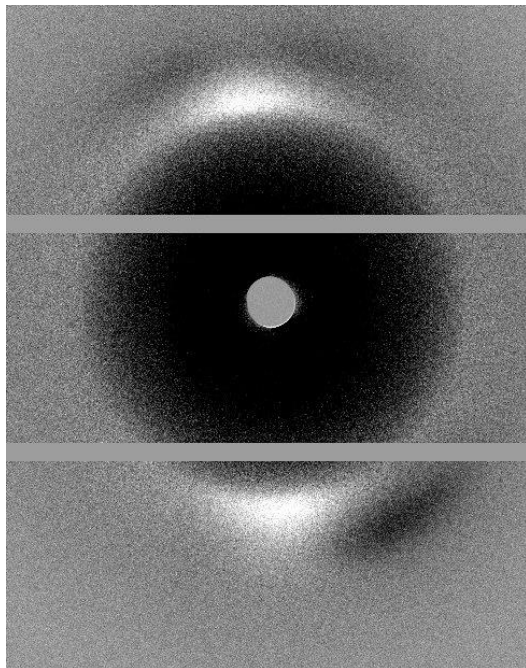
518フレーム



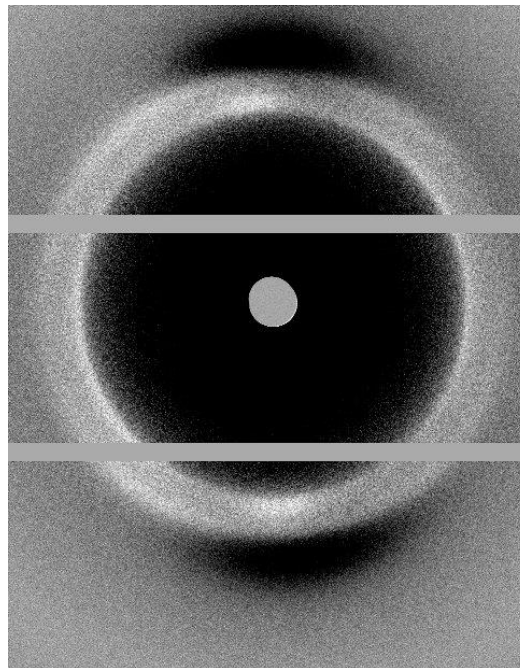
518フレームでは $\alpha1$ と $\alpha2$ が同時に見えており、強度分布はやや異なっている。

smooth_0deg_22

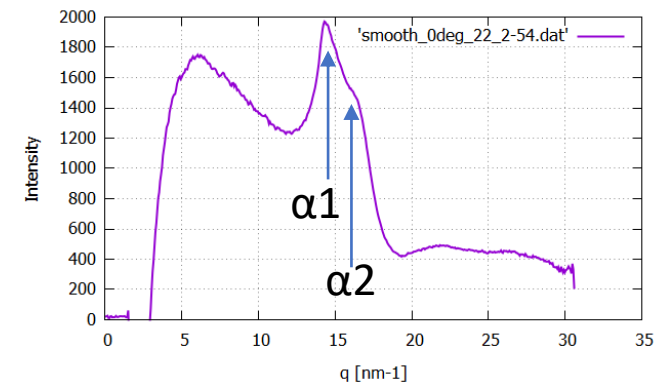
10フレーム



2フレーム



2フレーム

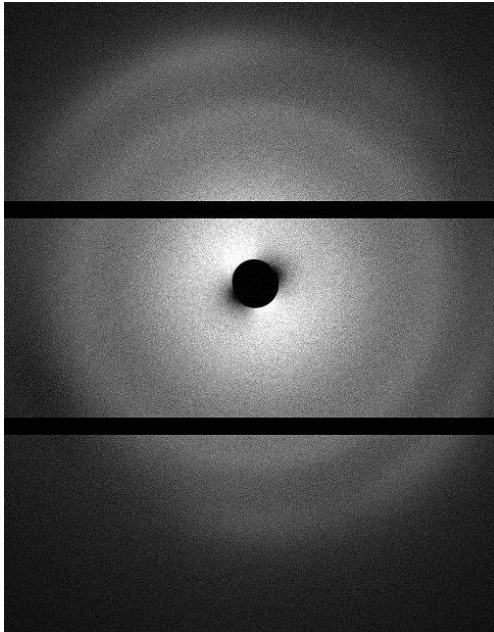


CFは水平方向。10フレームでは $\alpha 1$ がCFの(002)反射と同じ方向に見えており、ナイロン6の(200)面がCF表面と並行であることが分かる。

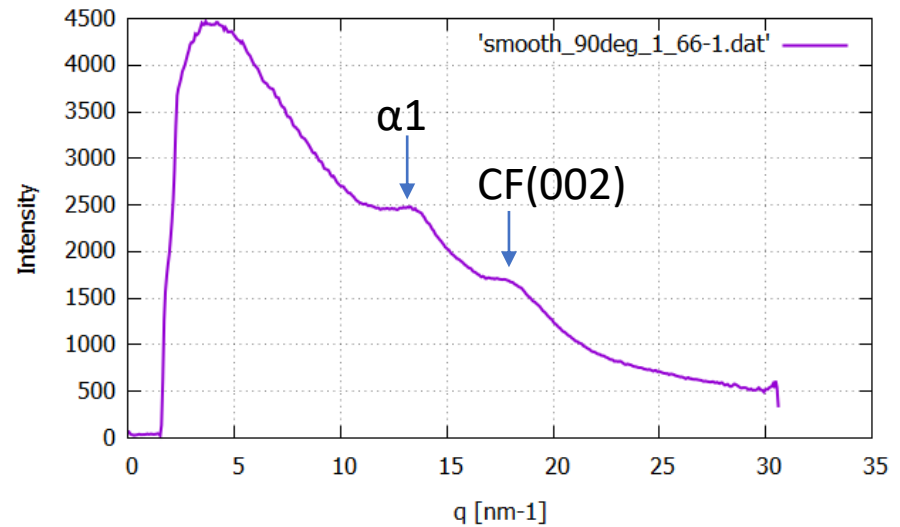
2フレームでは $\alpha 1$ と $\alpha 2$ の両方のピークが見えており、強度は $\alpha 1$ は上下に強く $\alpha 2$ は左右に強い。ナイロン6の(002/202)面はCF繊維軸と垂直らしい。

smooth_90deg_12

66フレーム



66フレーム



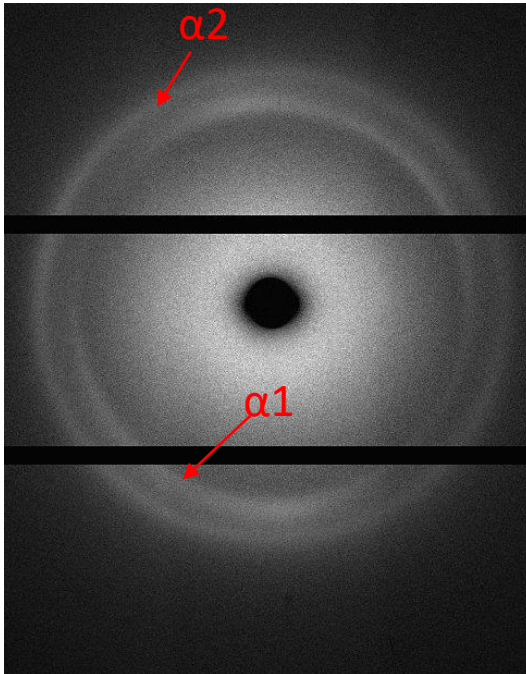
CFの(002)反射とナイロン6の $\alpha 1$ (200)反射が見える典型的なパターン。 $\alpha 1$ の配向は、あまりはっきりしなかった。

smooth_90deg_22

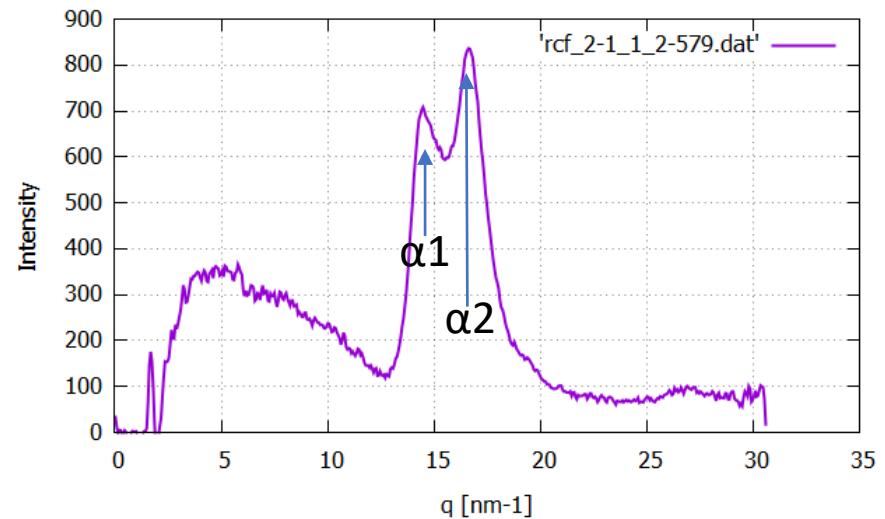
CFの(002)ピークは配向している場合には上下方向に見えるが、リングになることも多い。 $\alpha 1$ のピークもリング上に見えることがある。 $\alpha 2$ のピークはほとんど見えない。

vcf_2-1_12(vCF/PA)

2フレーム



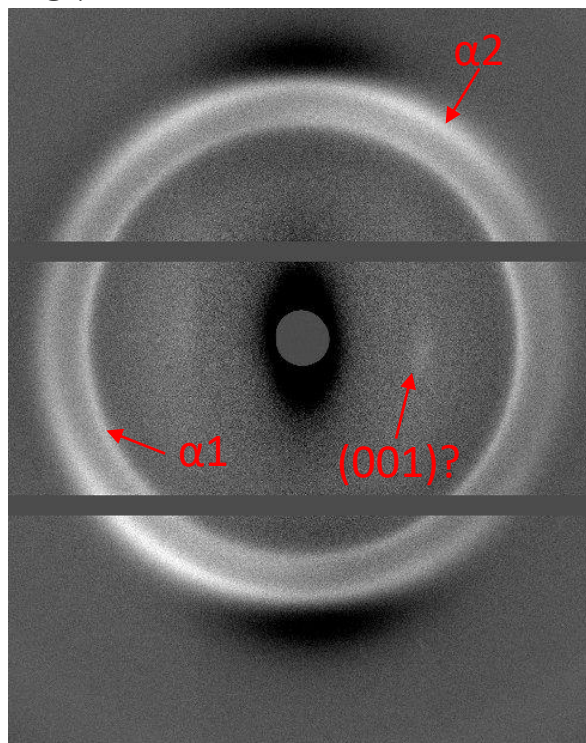
2フレーム



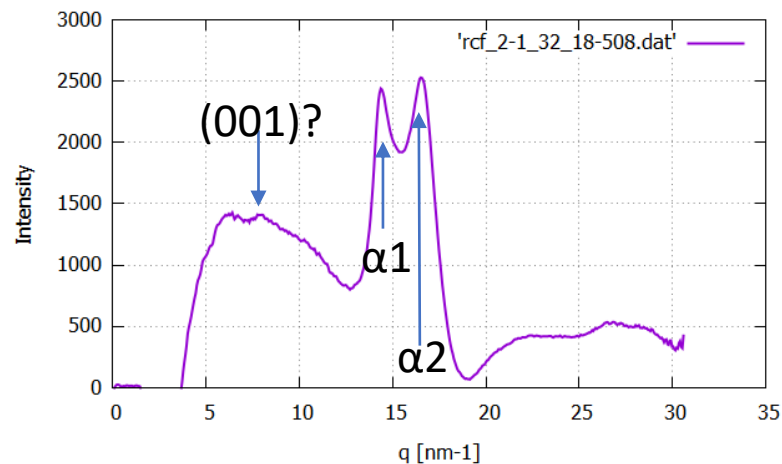
2フレームは $\alpha1$ と $\alpha2$ がやや直交して見えている。バックグラウンドを適当な加重を掛けて引くと、きれいな強度分布となった。。

vcf_2-1_32(vCF/PA)

18フレーム



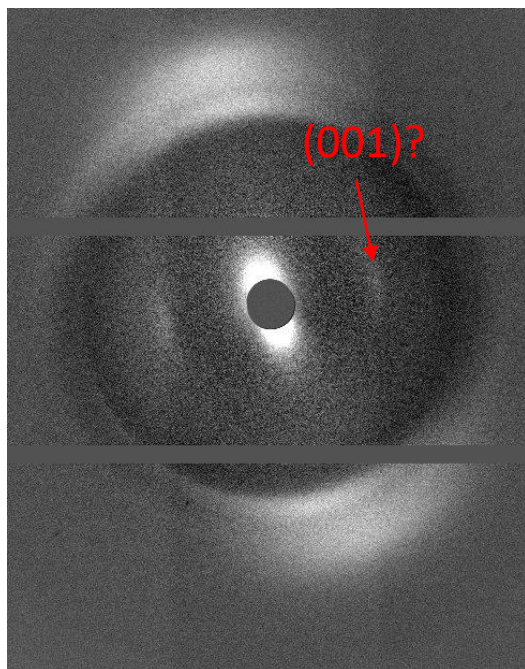
18フレーム



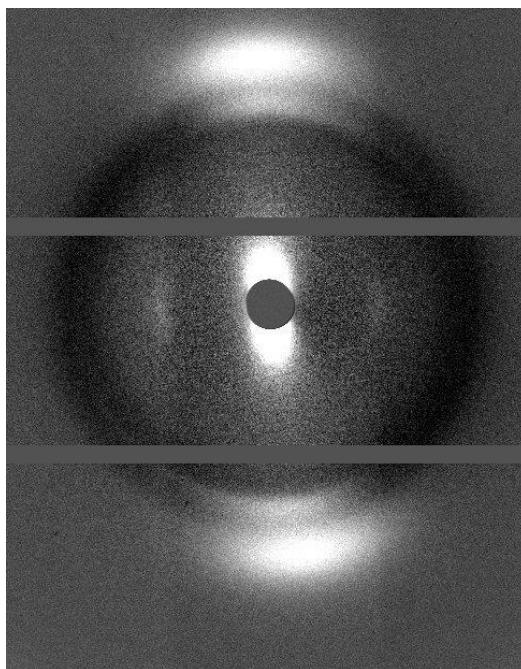
これもフレームによっては $\alpha 1$ と $\alpha 2$ のピークが観察された。方位は直交していることが多い。 (001) らしいピークも見えているが、理論的には $\alpha 1$ と $\alpha 2$ とこのピークが同時に見えるのはおかしい。方位の異なるナイロン6が混在しているのだろう。

rcf_1-1_22(rCF/PA)

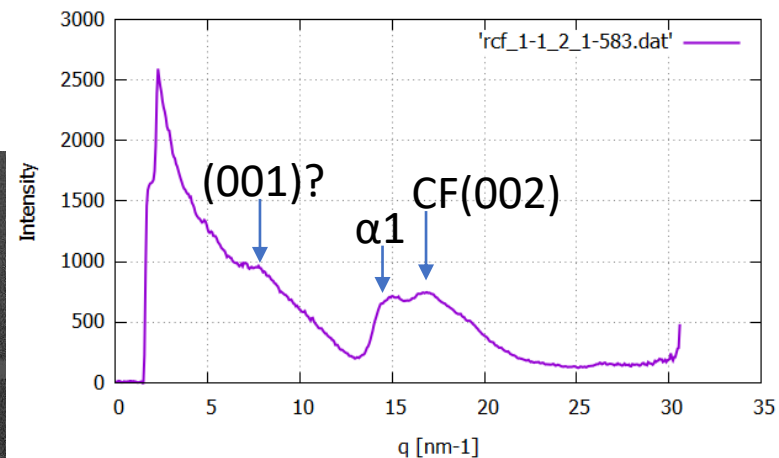
1フレーム



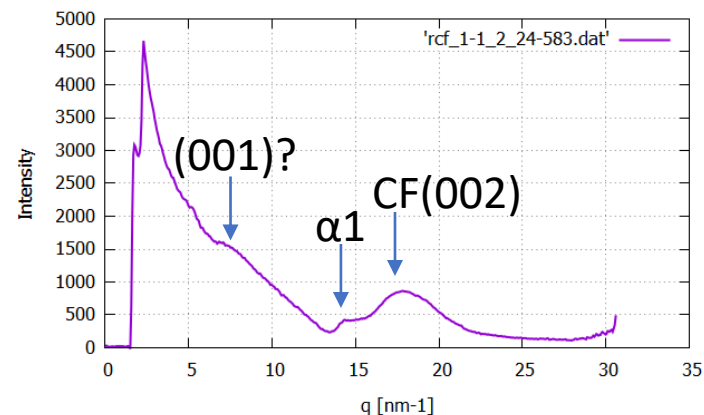
24フレーム



1フレーム



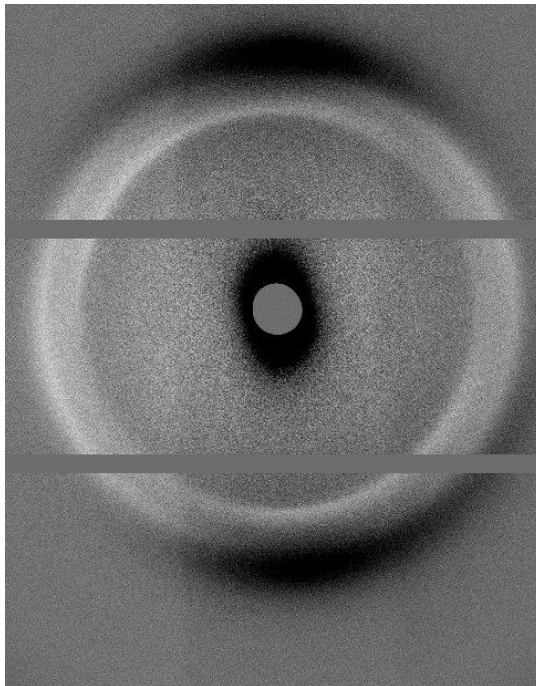
24フレーム



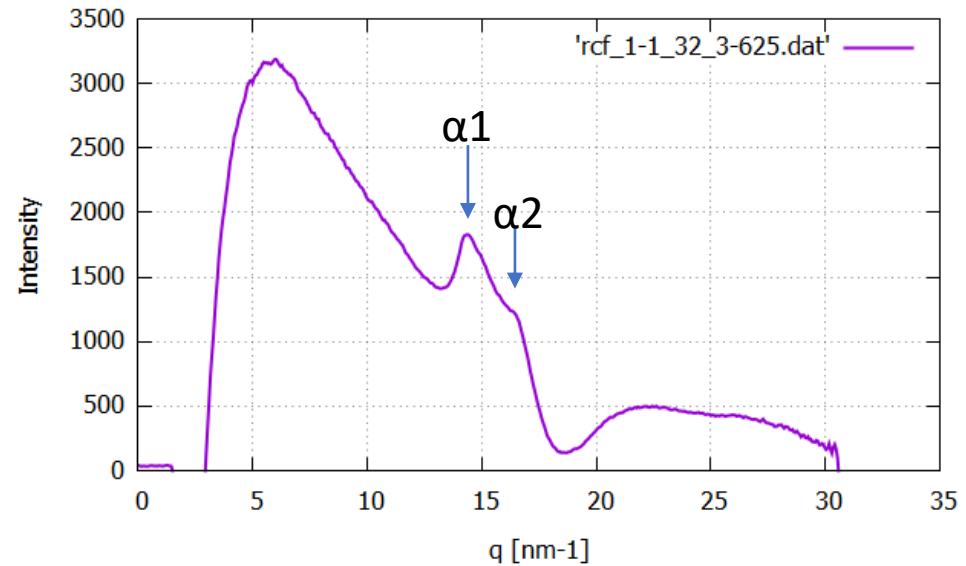
$\alpha 1$ の明瞭なピークが多くのフレームで見られる。配向している時は、CFのピークと同じ方向に見える。1フレームと24フレームでは $\alpha 1$ と垂直の方向、 $q=7.8\text{nm}^{-1}$ 付近にピークが見られた。これはナイロン6の分子に沿った方向のピークだが、周期が 0.81nm 程度となる。結晶構造ではこの方向は分子の長軸方向(c軸)で、周期は 0.80nm なので、(001)反射となる。

rcf_1-1_32(rCF/PA)

3フレーム



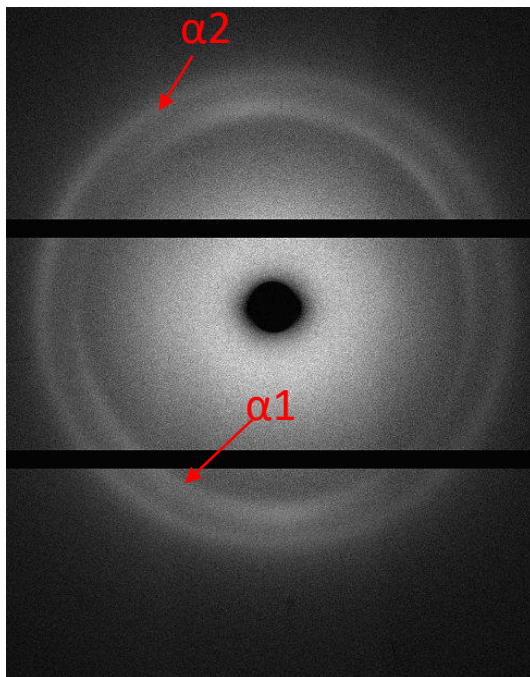
3フレーム



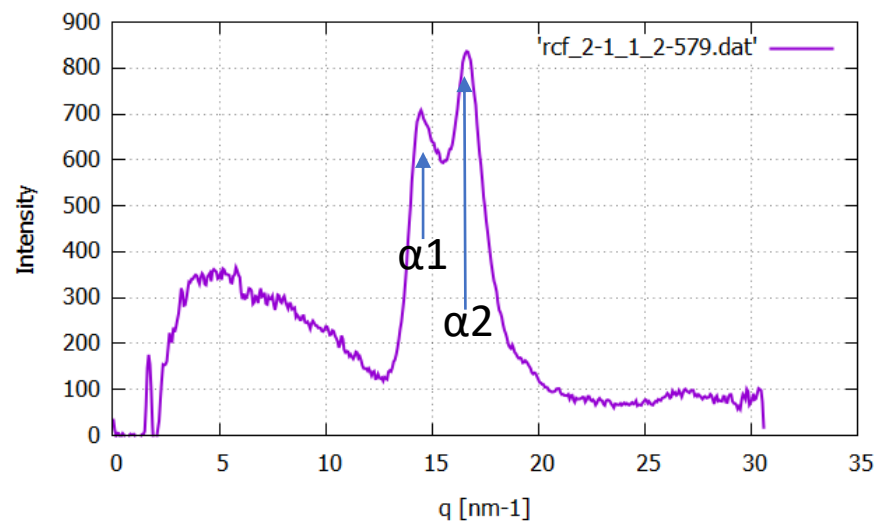
これもCFの(002)と $\alpha 1$ が支配的だが、3フレームのように $\alpha 1$ と $\alpha 2$ がほぼ直交して見えることもある。

vcf_2-1_12(vCF/PA)

2フレーム



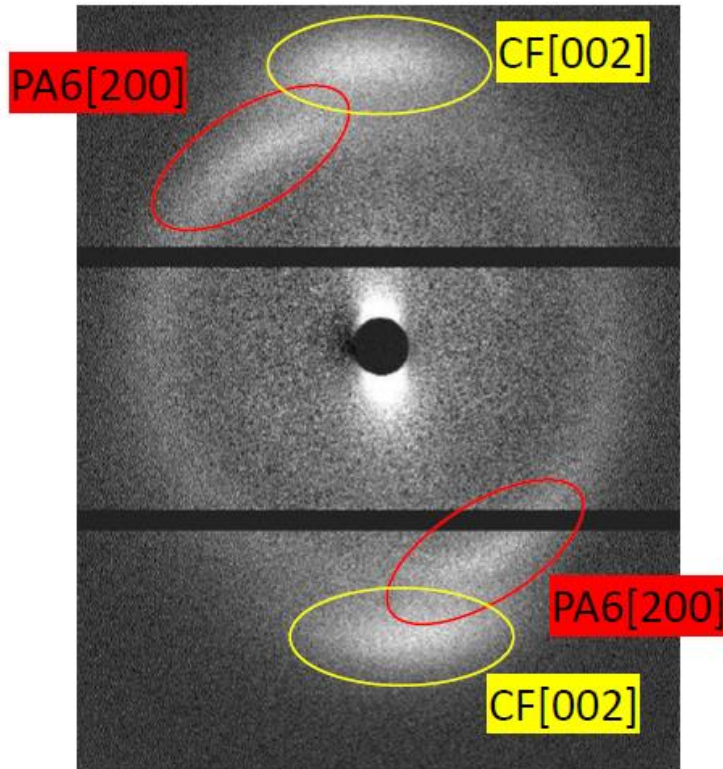
2フレーム



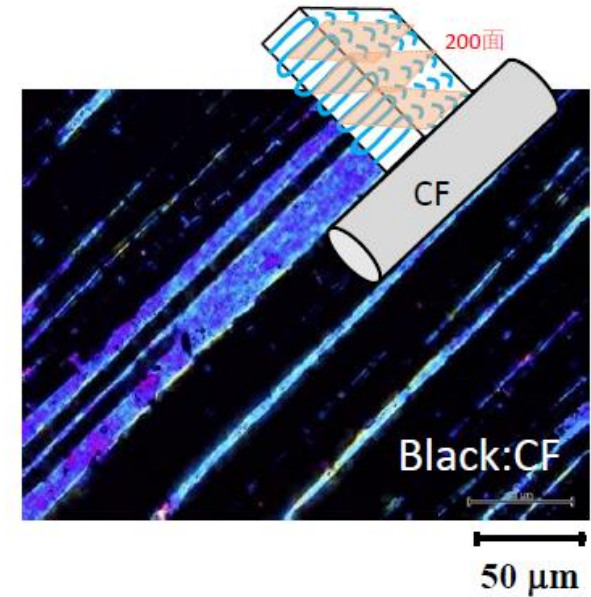
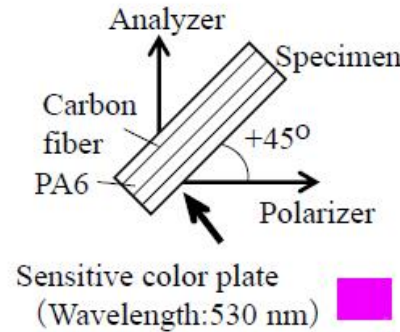
2フレームは $\alpha 1$ と $\alpha 2$ がやや直交して見えている。バックグラウンドを適当な加重を掛けて引くと、きれいな強度分布となった。。

rough_0deg_22

242フレーム



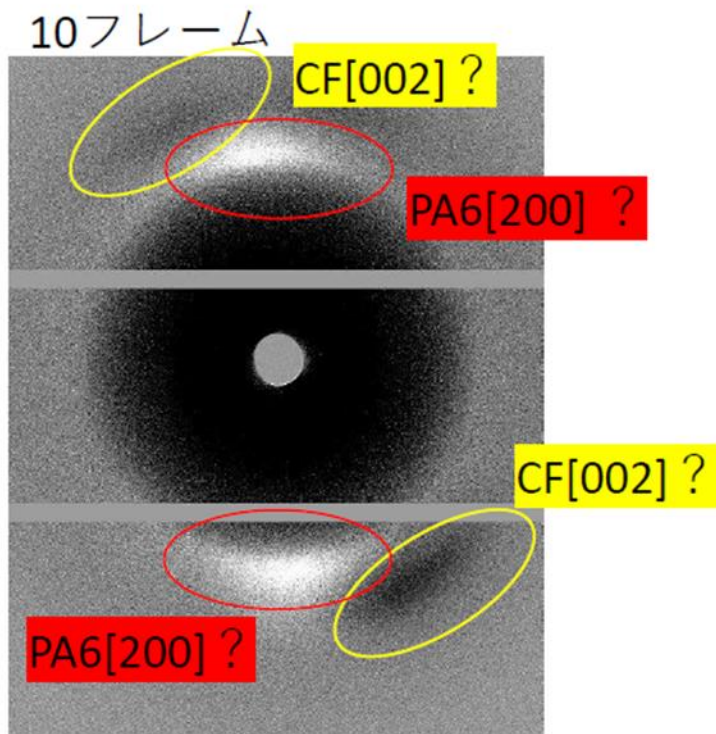
POM



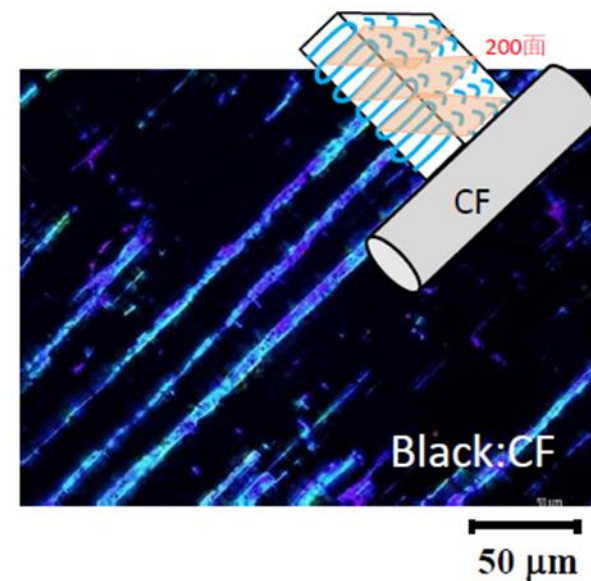
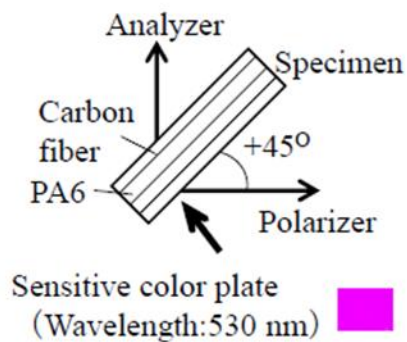
CF軸方向にPA6鎖が配向している

スライスした同一サンプルの
Diffractionの結果とPOM像の相関は得られる

smooth_0deg_22



POM



CF軸方向にPA6鎖が配向している

スライスした同一サンプルの
Diffractionの結果とPOM像の相関は得られる

1. バルクの散乱像とSpring8の結果の整合性については今後さらなる解析が必要となるが、POM像の結果とSpring8の結果に整合性があることは分かった
2. CFからは黒鉛の面間隔である(002)のピークと、ボイド由来の小角散乱ピークが観察された。⇒スライスによってボイド由来のピークが見られたのかCF固有のものか今後解析をすすめる。
3. ナイロン6の a_1 ピークはCFの(002)ピークと同じ方向に観察されることが多く、ナイロン6の(200)面はCF表面に並行になる傾向があるらしい。
4. 一方ナイロン6の a_2 ピークは a_1 と直行して観察されることが多く、(002)/(202)面はCF表面と垂直になる傾向があるらしい。⇒(002)/(202)面の002面は200面と垂直の関係になるので、その002面の寄与が大きいと考えられる
5. ナイロン6の(001)に相当する位置にピークが観察されることがあった。⇒ γ 結晶由来が示されるのでPA6についても解析を行う
6. CFと平行に切った切片では a_1 ピークが観察され、 a_2 ピークが見えることは稀だった。一方、CFに垂直に切った切片では、平行に切った切片よりも a_2 ピークが観察されることが多かった。これは(002)/(202)面がCF表面と垂直であるとすれば説明できる。⇒ランダム配向のrCF,vCFサンプル由来と考えられる
7. 再生CFRPではナイロン6のピークが観察される確率が高く、結晶化に適した条件で作られた可能性がある。⇒樹脂含有率が高いことも影響しているか

Spring8測定によってCF,樹脂のより細かな結晶配向が明らかになり従来の測定との相関性含めいろいろな検討事項が明らかになった

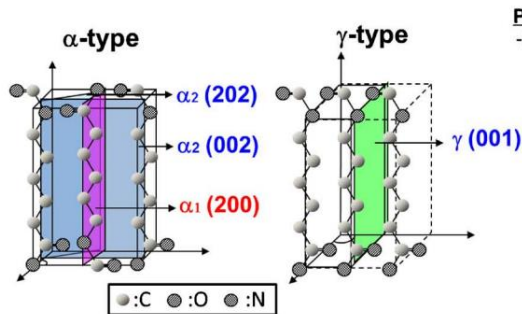


Figure 2. (Color online) Crystal structure model of Polyamide 6 and WAXD profile of PA6.

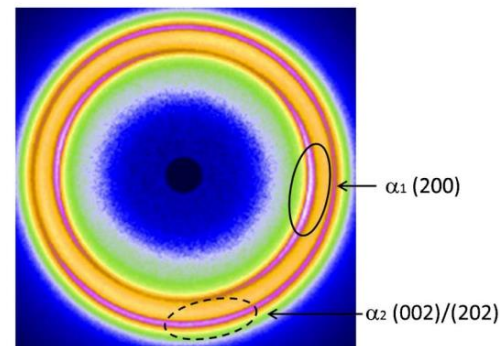
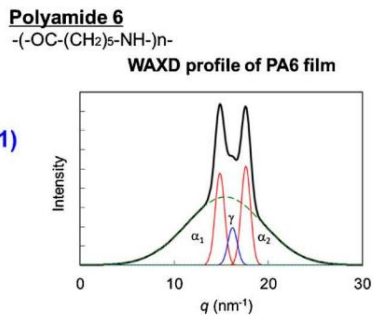


Figure 7. (Color online) 2D diffraction patterns of PA6/HMCF(-) composite. Continuous and dashed circles indicate the positions of the maximum intensity of the α_1 and α_2 reflections, respectively.

小林大悟、高原淳 高分子論文集(2017)

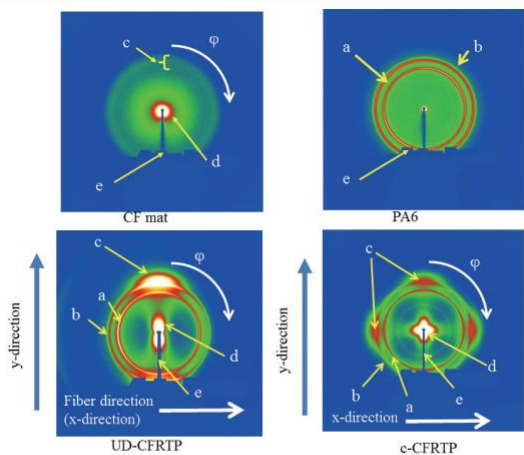


Fig. 3 XRD pattern of the CF mat, PA6 plate, UD-CFRTP and c-CFRTP. a: X-ray diffraction ring of PA6 200 reflection. b: X-ray diffraction ring of PA6 002 and 202 reflections. c: X-ray diffraction ring of graphite 002 reflection in CF. d: SAXS from CF mat and UD-CFRTP. e: Shadow by beam stopper.

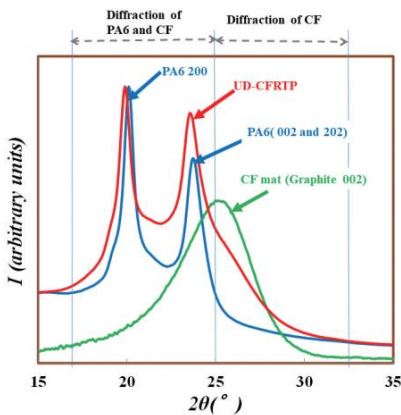
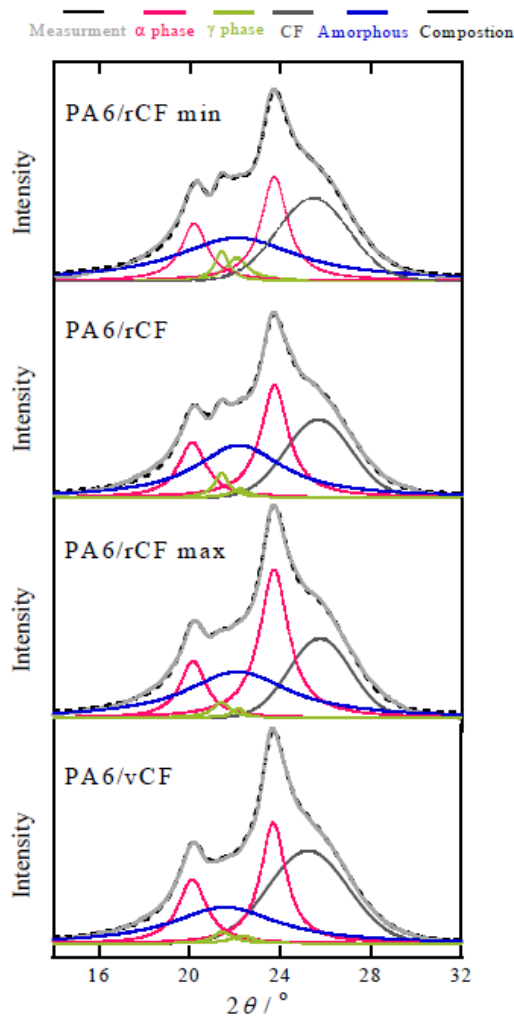


Fig. 4 XRD profile $I(2\theta)$ of the CF mat, PA6 plate and UD-CFRTP.

Yamanaka et al., J. Fiber Sci. Technol. (2020)

XRDパターンのピーク分離-詳細と算出方法(PA6/rCF,v/CF)-



	Polyamide 6			Carbon fiber
	α phase	γ phase	amorphous	Graphite
Fitting function	Lorentz	Lorentz	Lorentz	Gaussian
2q (°)	20.1, 23.7	21.4, 22	22	25.5
FWHM*(°)	ca. 1.5	ca. 1.0	ca. 5	ca. 4

*Full width at half maximum

γ晶はシグナル2つとしないとFittingできなかった
*他者の文献でもそのようにしている実例あり

Reference

X. Yan, Y. Imai, D. Shimamoto, Y. Hotta. Relationship study between crystal structure and thermal/mechanical properties of polyamide 6 reinforced and unreinforced by carbon fiber from macro and local view. *Polymer* (2014) 55, 6186-6194.

$$\text{Ratio of } \alpha \text{ phase} = \frac{A_{\alpha \text{ crystal}}}{A_{\alpha \text{ crystal}} + A_{\text{amorphous}} + A_{\gamma \text{ crystal}}}$$

$$\text{Ratio of amorphous} = \frac{A_{\text{amorphous}}}{A_{\alpha \text{ crystal}} + A_{\text{amorphous}} + A_{\gamma \text{ crystal}}}$$

$$\text{Ratio of } \gamma \text{ phase} = \frac{A_{\gamma \text{ crystal}}}{A_{\alpha \text{ crystal}} + A_{\text{amorphous}} + A_{\gamma \text{ crystal}}}$$